

Lichtschutzpraeparat

Patent number: DE957162
Publication date: 1957-01-31
Inventor: BERG DIPL-CHEM DR ALEX; FIEDLER DIPL-CHEM
DR HERBERT
Applicant: THOMAE GMBH DR K
Classification:
- **international:**
- **european:** A61K7/42P2F; F28F21/00
Application number: DE1955T010554 19550211
Priority number(s): DE1955T010554 19550211

Report a data error here

Abstract not available for DE957162

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



AUSGEGEBEN AM
31. JANUAR 1957.

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 957 162

KLASSE 30i GRUPPE 10

INTERNAT. KLASSE A 61i ———

T 10554 IV a/30i

Dipl.-Chem. Dr. Alex Berg, Biberach/Riß,
und Dipl.-Chem. Dr. Herbert Fiedler, Biberach/Riß
sind als Erfinder genannt worden

Dr. Karl Thomae Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Biberach/Riß

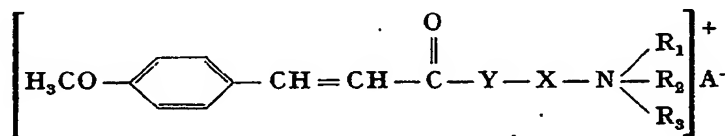
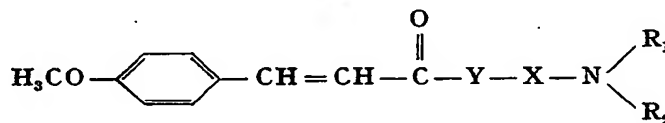
Lichtschutzpräparat

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 11. Februar 1955 an
Patentanmeldung bekanntgemacht am 2. August 1956
Patenterteilung bekanntgemacht am 10. Januar 1957

Es ist bekannt, daß die p-Methoxyzimtsäure zur Herstellung von Lichtschutzpräparaten geeignet ist. Eingesetzt wird sie meist in Form ihres Natrium- oder Kaliumsalzes sowohl in Salben und Cremes als auch in Lotionen. Diese Salze haben jedoch den Nachteil, daß sie verhältnismäßig leicht auskristallisieren, und zwar insbesondere dann, wenn sie in Cremes oder Emulsionen, deren beide Phasen feinst verteilt sind, eingearbeitet werden. Hier erfolgt bereits bei der Lagerung an den Grenzflächen Fett—Wasser Kristall-

bildung, so daß die Bildung eines gleichmäßigen, die erythemerzeugenden Strahlen absorbierenden Films auf der Haut in Frage gestellt ist. Außerdem liegt der p_H -Wert solcher Präparate im alkalischen Gebiet, so daß bei ihrer Anwendung auf die Haut unphysiologische Verhältnisse geschaffen werden.

Es wurde nun gefunden, daß basische Ester und Amide der p-Methoxyzimtsäure sowie ihre quaternären Salze der allgemeinen Formel



worin R_1 und R_2 = Alkyl-, Aralkyl- oder Alkanolreste, R_3 = Wasserstoff, Alkyl- oder Aralkylrest, $X = (CH_2)_n$ mit $n = 1-6$, $Y = O, NH, NR_4$, mit R_4 = Alkyl- oder Aralkylrest, A^- = Anion, wie beispielsweise Cl^- , Br^- , J^- , SO_4H^- usw. bedeuten, wegen ihrer günstigen Absorptionsspektren ausgezeichnet wirkende Lichtschutzstoffe darstellen. Auch ihre sonstigen Eigenschaften machen sie zur Herstellung von Lichtschutzpräparaten geeignet. Sie sind nämlich sowohl fett- als auch wasserlöslich, sind physiologisch absolut indifferent und reizlos und haben eine besondere Affinität zu dem Hauteiweiß, weshalb sie leicht unter Bildung eines gut haftenden, keine Kristallisationsneigung zeigenden und vor allem längere Zeit wirksamen Films auf der Haut aufziehen. Von besonderem Interesse ist

die Tatsache, daß die genannten Verbindungen der p-Methoxyzimtsäure die Herstellung wirksamer wasserlöslicher Lichtschutzpräparate gestatten, deren pH im sauren Bereich liegt, so daß also bei Anwendung solcher Präparate nicht allein eine die Erythembildung verhütende, sondern gleichzeitig auch eine die Bildung des physiologischen Säuremantels der Haut begünstigende Wirkung erzielt wird. Auch bei der Herstellung von Lichtschutzpräparaten auf Öl- und/oder Fettbasis kommen diese Eigenschaften zur Geltung.

In der folgenden Tabelle sind die Absorptionsmaxima sowie die Extinktionen der gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten Wirkstoffe zusammengestellt.

Absorptionsmaxima und molare Extinktionen der p-Methoxyzimtsäure und einiger ihrer neuen Derivate

	Max. (m μ)	ϵ
p-Methoxyzimtsäure in NaOH	286 bis 298	21 000
Diäthylaminoäthanoester der p-Methoxyzimtsäure	312	23 000
Diäthylaminoäthylamid der p-Methoxyzimtsäure	295 bis 305	22 600
Mit Benzylbromid quaternärer Diäthylaminoäthanoester der p-Methoxyzimtsäure	312	29 700
Mit Dodecylbromid quaternärer Diäthylaminoäthanoester der p-Methoxyzimtsäure	312	22 720

Weiterhin wurde gefunden, daß die basischen Ester und Amide der p-Methoxyzimtsäure, insbesondere aber ihre quaternären Salze, nicht nur lichtschützende Eigenschaften besitzen, sondern daß ihnen auch eine gute bakterizide und fungizide Wirkung zukommt. Hierdurch ist es möglich, Lichtschutzpräparate herzustellen, die nicht allein lichtschützend bzw. erythemverhütend, sondern gleichzeitig auch desodorierend wirken, da sie vermöge ihrer bakteriziden Wirkung die bakterielle Zersetzung des Schweißes und damit die Geruchbildung verhindern.

Beispielsweise hebt das p-Methoxyzimtsäurediäthylaminoäthylester-brombenzylat das Wachstum von Staphylococcus aureus noch in der Verdünnung 1 : 1000 auf. Die bakteriostatische Wirksamkeit gegenüber Staph. aur. und Bacillus subtilis tritt noch in einer Verdünnung von 1 : 5000 auf. Eine 0,5%ige Lösung wirkt bereits nach 5 Minuten dauernder Einwirkungszeit abtötend auf Bac. subt. Gegen Epidermophyton Kaufmann-Wolff ist die Substanz in einer Konzentration von 2% gut wirksam.

p-Methoxyzimtsäurediäthylaminoäthylester-bromdodecylat hemmt das Wachstum von Staph. aur. noch in Verdünnung von 1 : 12 500; bei Bac. subt. wird noch in einer Verdünnung von 1 : 25 000 das Wachstum unterdrückt. Epidermoph. K. W. wächst in in-vitro- Versuchen bei einer Konzentration von 1 : 1000 nicht mehr.

Die obengenannten Wirkstoffe werden in Konzentrationen von 1 bis 10%, vorzugsweise 3%, in üblicher Weise in Salben, Cremes, Lotionen oder Pudern eingearbeitet.

Für die Herstellung von wasserhaltigen Lichtschutzpräparaten ist es von Vorteil, Filmbildner und/oder

Verdickungsmittel mit einzuarbeiten. Als filmbildend und gleichzeitig verdickend wirkende Stoffe können unter anderem zugesetzt werden Polyvinylpyrrolidon, die Natriumsalze von Polycarbonsäuren, Methyl- oder Äthylcellulose, Alginsäure bzw. deren Derivate, Polyole, wie Glycerin, Sorbit usw., bzw. deren Derivate, besonders Polyoxyäthylensorbitanderivate, Wollfett und Wollfettderivate usw. Ebenso können Lösungsvermittler verwendet werden, wie z. B. Polyvinylpyrrolidon, Natriumlaurylsulfat oder ähnliche Verbindungen, und bevorzugt die Ester der p-Methoxyzimtsäure mit aliphatischen Alkoholen mit 3 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 3 bis 7 C-Atomen, die vor allem in Lichtschutzpräparaten auf Öl- oder Fettbasis ausgezeichnet lösungsvermittelnd wirken und damit für eine bessere Verteilung der wirksamen Lichtschutzstoffe auf der Haut sorgen.

Den Lichtschutzpräparaten der vorliegenden Erfindung kann durch Zusatz geeigneter Wirkstoffe auch eine pigmentfördernde Wirkung verliehen werden. Hierzu eignen sich z. B. Ascorbinsäure und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren, insbesondere Linol- und Linolensäure oder Arachidonsäure, ferner Furocumarine, Dioxyphenyläthylamine bzw. deren Derivate oder solche Wirkstoffe, denen eine Förderung der Hautpigmentierung nachgesagt wird, bzw. andere geeignete sauerstoffaktivierende Mittel.

Selbstverständlich können den Präparaten in üblicher Weise hautverträgliche bzw. reizlose ätherische Öle, Parfümölkompositionen oder andere geruchgebende Substanzen beigemischt werden.

Die gemäß der vorliegenden Erfindung als Wirkstoffe für Lichtschutzpräparate verwendeten basischen Amide

der p-Methoxyzimtsäure sowie die quaternären Salze der basischen Ester und Amide der p-Methoxyzimtsäure sind neue Verbindungen. Die Herstellung der basisch substituierten p-Methoxyzimtsäureester bzw. -amide erfolgt nach bekannten Methoden, z. B. durch Umsetzung von p-Methoxyzimtsäurehalogenid mit Dialkylaminoalkohol bzw. Dialkylaminoalkylamin und gewünschtenfalls Quaternisierung der erhaltenen Aminoverbindungen. Auch die Umesterung von p-Methoxyzimtsäureestern mit basischen Alkoholen ist ein Weg zur Darstellung der gewünschten Ester. Für die Herstellung der Verbindungen wird hiermit kein Schutz begehrt.

Im folgenden werden einige Beispiele für Lichtschutzmittel gemäß der vorliegenden Erfindung gegeben:

Beispiel 1

Wasserlösliches Mittel

Lichtschutzstoff gemäß Beschreibung	3,0 g
Polyoxyäthylensorbitanmonooleat ..	2,0 g
Methylzellulose	0,5 g
Alkohol	15,0 g
Wasser	ad 100,0 g

Beispiel 2

Öl-in-Wasser-Emulsion

Lichtschutzstoff gemäß Beschreibung	3,0 g
Cetylalkohol	12,5 g
Bienenwachs weiß	3,5 g
Propylenglykol	20,0 g
Natriumlaurylsulfat	2,0 g
Sorbitol	5,0 g
Wasser	ad 100,0 g

Beispiel 3

Wasser-in-Öl-Emulsion

Lichtschutzstoff gemäß Beschreibung	3,0 g
Wollfettsalbegrundlage	32,0 g

Wollwachs	4,0 g
Bienenwachs weiß	5,0 g
Paraffinöl mittelviskos	17,0 g
Wasser	ad 100,0 g

Beispiel 4

Öl

Lichtschutzstoff gemäß Beschreibung	2,0 g
p-Methoxyzimtsäurereisopropylester	3,0 g
Spermöl	5,0 g
Leinöl	2,0 g
Olivöl	30,0 g
Paraffinöl	ad 100,0 g

Beispiel 5

Salbe

Lichtschutzstoff gemäß Beschreibung	3,0 g
Cetylalkohol	7,0 g
Bienenwachs weiß	4,0 g
Sorbitol	8,0 g
Vaseline weiß	ad 100,0 g

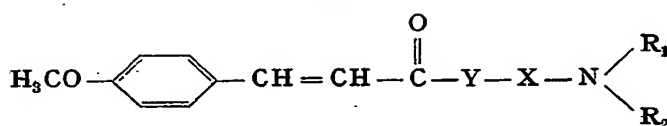
Beispiel 6

Puder

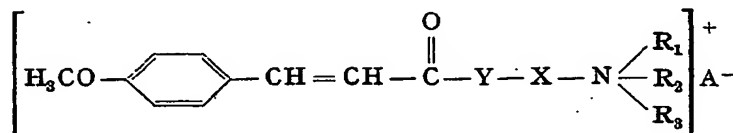
Lichtschutzstoff gemäß Beschreibung	2,0 g
Zinkoxyd	5,0 g
Titandioxyd	20,0 g
Talkum	ad 100,0 g

PATENTANSPRÜCHE:

1. Lichtschutzpräparat, gekennzeichnet durch einen Gehalt an basischen Estern oder Amiden der p-Methoxyzimtsäure oder ihrer tertiären oder quaternären Salze der allgemeinen Formel



bzw.:



worin R_1 und R_2 = Alkyl-, Aralkyl- oder Alkonolreste, R_3 = Wasserstoff, Alkyl- oder Aralkylrest, $\text{X} = (\text{CH}_2)_n$ mit $n = 1-6$, $\text{Y} = \text{O}$, NH , NR_4 , mit R_4 = Alkyl- oder Aralkylrest, A^- = Anion, wie beispielsweise Cl^- , Br^- , J^- , SO_4H^- usw. bedeuten.

2. Lichtschutzpräparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 10% des Wirkstoffes enthält.

3. Lichtschutzpräparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es außer den genannten Wirkstoffen filmbildende und/oder verdickende Mittel, wie Polyvinylpyrrolidon, Natriumsalze der Polycarbonsäuren, Methyl- oder Äthylcellulose, Alginsäure bzw. deren Derivate, Polyole, wie Glycerin, Sorbit bzw. deren Derivate, insbesondere Polyoxyäthylen, Sorbitanderivate, Wollfett und Wollfettderivate usw., und lösungsvermittelnde

Stoffe, wie Polyvinylpyrrolidon, Natriumlaurylsulfat oder ähnliche Verbindungen, und insbesondere Ester der p-Methoxyzimtsäure mit aliphatischen ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen und insbesondere mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen enthält.

4. Lichtschutzpräparat nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es pigmentfördernde Wirkstoffe, wie z. B. Ascorbinsäure bzw. deren Derivate, mehrfach ungesättigte Fettsäuren, Furo-

cumarine, Dioxyphenyläthylamine bzw. deren Derivate oder andere geeignete Sauerstoffaktivatoren, die die natürliche Hauptpigmentierung fördern, sowie ätherische Öle, Parfümölkompositionen oder andere geruchgebende Substanzen enthält.

5. Lichtschutzpräparat nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile in üblicher Weise zu Salben, Cremes, Ölen, Emulsionen, Lotionen oder Puder verarbeitet sind.